

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-97559

(43) 公開日 平成8年(1996)4月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/46	G	6921-4E		
3/38	B	7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-229199	(71) 出願人	591021028 奥野製菓工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号
(22) 出願日	平成6年(1994)9月26日	(72) 発明者	湯川 俊樹 大阪府泉南郡熊取町大字五門454番地の4
		(72) 発明者	内藤 薫 大阪府枚方市伊加賀南町10丁目1番204号
		(72) 発明者	岡 泉 大阪府枚方市藤阪東町4丁目6番8号
		(72) 発明者	鳥養 栄一 大阪府八尾市東久宝寺3丁目9番20号
		(74) 代理人	弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54) 【発明の名称】 多層プリント配線板の内層用回路板の銅箔処理方法、及び該内層用回路板の銅箔処理液

(57) 【要約】

【目的】多層プリント配線板において、内層用回路板の銅箔部分と絶縁層との接着性を向上させることができ、かつスルーホール形成後の酸処理時に内層回路銅箔と絶縁樹脂との界面におけるハローイングの発生を防止し得る処理方法を提供することを主な目的とする。

【構成】アミノチアソール系化合物及びアミノベンゾチアソール系化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有する水溶液又は乳化液からなる多層プリント配線板の内層用回路板の銅箔処理液、並びに多層プリント配線板の内層用回路板の銅箔表面を酸化処理し、ジメチルアミンボラン又は水素化ホウ素ナトリウムを還元剤として含有する水溶液を用いて還元処理した後、上記銅箔処理液を用いて保護皮膜を形成することを特徴とする多層プリント配線板の内層用回路板の処理方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】多層プリント配線板の内層用回路板の銅箔表面を酸化処理し、ジメチルアミンボラン又は水素化ホウ素ナトリウムを還元剤として含有する水溶液を用いて還元処理した後、アミノチアゾール系化合物及びアミノベンゾチアゾール系化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有する水溶液又は乳化液を用いて保護皮膜を形成することを特徴とする多層プリント配線板の内層用回路板の銅箔処理方法。

【請求項2】アミノチアゾール系化合物及びアミノベンゾチアゾール系化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有する水溶液又は乳化液からなる多層プリント配線板の内層用回路板の銅箔処理液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多層プリント配線板の内層用回路板の銅箔処理方法、及び該内層用回路板の銅箔処理液に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、多層プリント配線板は、内層となる銅箔部分についてエッチング等の方法によって必要な回路を形成した内層用回路板、絶縁層を形成するための有機樹脂を含浸させたプリプレグ、及び外層回路となる銅箔を積層し、ホットプレスにより一体化して、樹脂を硬化させることによって製造されている。

【0003】かかる多層プリント配線板の製造方法において、内層回路の銅箔とプリプレグとの密着性を向上させる試みが種々なされており、例えば、アルカリ性亜塩素酸塩、ペルオキシ二硫酸塩等の酸化剤水溶液に浸漬して内層回路銅箔の銅表面に針状の酸化銅を形成させ、このアンカー効果によって樹脂板との密着性を向上させる、いわゆる黒化処理法が知られている（特公昭61-13400号）。

【0004】しかしながら、この様な方法によって形成される酸化銅の針状結晶は、絶縁層との接着性を向上させる効果はあるものの、耐酸性に乏しく、積層後の多層プリント配線板に貫通穴を形成して穴壁にめっき処理する際に、酸性の処理液が内層回路銅箔と絶縁樹脂との界面にしみこみ、酸化銅皮膜を溶解して、いわゆるハローイング（ピンクリング）現象が発生し、密着不良や導体回路の絶縁性の低下が生じるという問題点がある。

【0005】この様な問題を改良するために、酸化銅の針状結晶を形成させた後、ジメチルアミンボラン、アンモニアボラン等のアルカリ溶液に浸漬して酸化銅表面を還元する方法（特開平5-194933号）、同様に、水素化ホウ素ナトリウムのアルカリ水溶液に浸漬後、ホルムアルデヒドのアルカリ溶液に浸漬して酸化銅表面を還元する方法（特開平1-156479号）等により、耐酸性を向上させてハローイングの問題を防止することが提案されている。

2

【0006】しかしながら、これらの方法で耐酸性を向上する方法によっても、ハローイングの発生を完全に防止するには至っておらず、多層プリント配線板をより高密度化する上において、より優れた処理方法が望まれている現状にある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、多層プリント配線板において、内層用回路板の銅箔部分と絶縁層との接着性を向上させることができ、かつ多層プリント配線板形成後の酸処理時に内層回路銅箔と絶縁樹脂との界面におけるハローイングの発生を防止し得る処理方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した如き課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、内層回路銅箔を酸化処理して表面に酸化銅の針状結晶を形成させた後、特定の処理液を用いて酸化銅表面を還元処理し、その後、更に、この表面をアミノチアゾール系化合物及びアミノベンゾチアゾール系化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有する処理液で処理する方法によれば、内層回路銅箔の表面に酸化銅と同様の針状結晶が維持されて絶縁樹脂層との良好な接着性が保たれると共に、銅表面に保護皮膜が形成されて耐酸性が著しく向上し、ハローイングの発生を完全に防止して多層プリント配線板における層間の接着不良や導体回路の絶縁性の低下を防止することが可能となることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、下記の多層プリント配線板の内層用回路板の銅箔処理方法、及び該内層用回路板の銅箔処理液を提供するものである。

【0010】（i）多層プリント配線板の内層用回路板の銅箔表面を酸化処理し、ジメチルアミンボラン又は水素化ホウ素ナトリウムを還元剤として含有する水溶液を用いて還元処理した後、アミノチアゾール系化合物及びアミノベンゾチアゾール系化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有する水溶液又は乳化液を用いて保護皮膜を形成することを特徴とする多層プリント配線板の内層用回路板の銅箔処理方法。

【0011】（ii）アミノチアゾール系化合物及びアミノベンゾチアゾール系化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有する水溶液又は乳化液からなる多層プリント配線板用内層回路板の銅箔処理液。

【0012】本発明の処理対象とする多層プリント配線板は、従来公知のものであり、必要な回路を形成した内層用回路板、絶縁層を形成するための有機樹脂を含浸させたプリプレグ、及び外層回路となる銅箔を積層して得られるものである。

【0013】本発明の処理対象とする内層用回路板とは、銅箔を貼ったガラス布エポキシ樹脂積層板、ガラス布ポリアミド樹脂積層板、ガラス布ポリエステル積層板

等を用いて、公知のエッチングによって回路を作り、トリクロルエチレンなどによる脱脂、機械的研磨による錆びとり等の清浄化処理を行なったもの、あるいは公知の化学めっき、電気めっき等の方法で基板に回路を形成した片面、あるいは両面印刷回路板等である。

【0014】また、本発明で使用するプリプレグとは、紙、ガラス布等に加熱硬化型のエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂などを含浸させて半硬化状態にしたものであるが、その内容は特に限定されない。

【0015】以下に、本発明の処理液を用いた処理方法*10

*処理液組成

NaClO₂ 15~150g/l、好ましくは25~60g/l
NaOH 5~50g/l、好ましくは8~30g/l
Na₂PO₄・2H₂O 5~60g/l、好ましくは5~15g/l

*処理条件

温度 70~100℃、好ましくは70~90℃

浸漬時間 1~10分、好ましくは1.5~5分

次いで、上記した方法で銅箔表面に酸化銅の針状結晶を形成した後、還元処理を行なう。この還元処理自体は公知の方法に従えばよいが、本発明では、特に、ジメチル※20

*について説明する。

【0016】まず、内層用回路板の銅箔表面を酸化して酸化銅の針状結晶を形成させる。処理条件は、公知の方法と同様でよく、例えば、亜塩素酸塩、ペルオキソ二硫酸塩等の酸化剤を含むアルカリ性水溶液に内層用回路板を浸漬すればよい。この様な処理を行なうことによって、銅箔の表面に酸化銅の針状結晶が形成されて黒褐色の表面となる。酸化剤として亜塩素酸塩を用いた場合の具体的な処理条件の一例を以下に示す。

【0017】

※アミンボラン (DMAB) 又は水素化ホウ素ナトリウムを還元剤として含有する水溶液に浸漬することによって還元処理を行なうことが好ましく、これにより耐酸性により優れた皮膜を形成することが可能となる。処理条件の一例を以下に示す。

【0018】ジメチルアミンボランによる処理：

*処理液組成

ジメチルアミンボラン 0.5~10g/l、好ましくは1.5~6g/l
NaOH 0~10g/l、好ましくは0~5g/l
pH 7以上、好ましくは8~13.5

*処理条件

温度 20~70℃、好ましくは40~60℃

★浸漬時間 10秒~20分、好ましくは5~15分

★ 水素化ホウ素ナトリウムによる処理：

*処理液組成

水素化ホウ素ナトリウム 0.1~10g/l、好ましくは0.2~5g/l
NaOH 0~10g/l、好ましくは0~5g/l
pH 7以上、好ましくは10~13.5

*処理条件

温度 20~60℃、好ましくは40~60℃

浸漬時間 10秒~20分、好ましくは30秒~5分

尚、水素化ホウ素ナトリウムによる還元処理を行なった後、必要に応じて、ホルムアルデヒド又はヒドラジンの☆

☆アルカリ溶液に浸漬して、更に還元処理を行なうことによって、接着性をより向上させることができる。この処理条件を以下に示す。

【0019】

*処理液組成

3.6%ホルムアルデヒド 0.5~30ml/l、好ましくは2~15ml/l
NaOH 0~10g/l、好ましくは0.1~5g/l
pH 9以上、好ましくは10.5以上

*処理条件

温度 20~60℃、好ましくは40~60℃

浸漬時間 30秒~10分、好ましくは1~5分

上記還元処理では、酸化銅の針状結晶と同様の針状結晶が維持されており、この状態で多層板を形成した場合には、各層間は良好な接着力を有するものとなる。ただし、内層用回路板の銅箔表面に形成された酸化銅は、完全には還元されておらず、一部は酸化物の状態で残存しているために、耐酸性が充分ではなく、ハローイングの発生を完全に防止することはできない。

【0020】本発明では、上記した還元処理を行なった後、アミノチアゾール系化合物及びアミノベンゾチアゾール系化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有する水溶液又は乳化液を用いて保護皮膜を形成することが必要である。この様な処理を行なうことによって、表面の針状結晶を維持したままで、内層用回路板の銅箔表面に耐酸性に優れた保護皮膜を形成することができる。上記化合物に代えて、ベンゾトリアゾール等の公知の銅用防錆剤を用いる場合には、銅箔表面の針状結晶が変化して表面積が減少し、十分なアンカー効果を発揮で

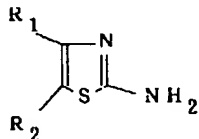
5

きず、絶縁樹脂層との接着力が低下する。

【0021】本発明での使用に適するアミノチアゾール系化合物及びアミノベンゾチアゾール系化合物は、それぞれ下記一般式Iおよび下記一般式IIで表わされるものである：

【0022】

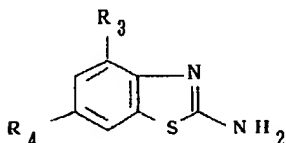
【化1】



【0023】（式中、R₁ 及びR₂ は同一又は異なって水素原子又はメチル基を示す。）

【0024】

【化2】



【0025】（式中、R₃ 及びR₄ は同一又は異なって水素原子又はメチル基を示す。）

【0026】上記したアミノチアゾール系化合物及びアミノベンゾチアゾール系化合物の中で、好ましいものとしては、2-アミノチアゾール、2-アミノ-4-メチルチアゾール、2-アミノ-5-メチルチアゾール、2-アミノベンゾチアゾール、2-アミノ-4-メチルベンゾチアゾール、2-アミノ-6-メチルベンゾチアゾールを例示できる。アミノチアゾール系化合物及びアミノベンゾチアゾール系化合物は、単独又は適宜組み合わせ

て用いることができる。【0027】アミノチアゾール系化合物及びアミノベンゾチアゾール系化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物の処理液中の濃度は、0.001~30g/l程度とすることが適当であり、0.05~5g/l程度とすることが好ましい。添加濃度が低すぎる場合には、十分な耐酸性の向上効果は認められず、一方、添加濃度が30g/lを上回っても、より耐酸性を向上できないので不経済である。

【0028】また、使用する化合物が難水溶性の場合には、適当な界面活性剤を用いて、乳化した状態で使用することができる。界面活性剤としては、通常は、非イオン性界面活性剤を用いればよく、その具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等を例示でき、これらの添加濃度は、0.001~60g/l、好ましくは0.002~10g/l程度とすればよい。

【0029】処理液のpHは、7~13程度とすることが適当であり、pHが7を下回ると十分な耐酸性の向上

6

効果は認められず、一方、pHが13を上回っても、より耐酸性を向上できない。

【0030】処理方法としては、上記成分を含む水溶液又は乳化液に、被処理物を浸漬すればよく、この際の液温は、15~70℃程度、好ましくは20~30℃程度が適当である。処理時間は10秒~30分程度とすればよく、好ましくは1~5分程度とする。

【0031】上記処理を行なった後、常法に従って、必要な数の内層用回路板、プリブレグ、及び外層回路となる銅箔を積層し、加圧加熱して接着することにより、多層プリント配線板を得ることができる。

【0032】

【発明の効果】本発明の処理方法によれば、内層用回路板の銅箔表面には、酸化銅と同様の針状結晶が形成されており、これをプリブレグと積層して得られる多層プリント配線板は各層間が良好な接着力を有するものとなる。また、還元処理後にアミノチアゾール系化合物及びアミノベンゾチアゾール系化合物の少なくとも一種を含む処理液を用いて処理することによって耐酸性に優れた皮膜が形成されており、多層プリント配線板の形成後、貫通穴の穴壁にめっき処理する際に、酸性の処理液を用いても、ハローイングが発生することがなく、信頼性の優れた多層プリント配線板が得られる。

【0033】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0034】実施例1

70×40mmの大きさで、両面に70μmの銅箔を有する厚さ0.90mmの内層用ガラス布エポキシ樹脂銅張積層板を試片として、脱脂、ソフトエッチング、スマット除去、塩酸活性化の前処理を行なった後、下記組成の酸化処理（黒化処理）液に浸漬し、水洗後、ジメチルアミンボラン1.5g/l水溶液に45℃で10分間浸漬し、水洗後、2-アミノチアゾール0.5g/l水溶液に室温で2分間浸漬し乾燥した。処理後の表面状態を示す電子顕微鏡で観察したところ、表面には針状結晶が形成されていた。

【0035】処理後の試片を17.5%塩酸水溶液に25℃で30分間浸漬することによって耐酸性を試験したが、表面層に変色や溶解が生じることはなく、良好な耐酸性を有する表面層が形成されていた。

【0036】また、処理後の基板を乾燥した後、この基板の両面に、ガラス布にエポキシ樹脂を含浸させた0.15mm厚のプリブレグを2枚重ねたものを置き、更に、両側のプリブレグの外面に厚さ18μmの銅箔を積層し、180℃で35kgf/cm²の圧力を70分間かけて多層基板を得た。この様にして得た多層基板における銅箔とプリブレグ層のエポキシ樹脂との密着性は良好であり、ピール強度は1.32kgf/cmであった。次いで、この多層基板に穴あけを行ない、17.5

%塩酸に25℃で30分間浸漬したがハローイングは生じなかった。

【0037】以下に、前処理及び酸化処理（黒化処理）に用いた処理液の組成及び処理条件を示す。

【0038】①脱脂：OPC-250クリーナーM（商標、奥野製薬工業（株）製）50g/l水溶液に60℃で5分間浸漬。

【0039】②ソフトエッチング：過硫酸ナトリウム180g/l及び98%硫酸10ml/lを含有する水溶液に25℃で2分間浸漬。

【0040】③スマット除去：98%硫酸100ml/l水溶液に25℃で2分間浸漬。

【0041】④塩酸活性化：35%塩酸100ml/l水溶液に25℃で1分間浸漬。

【0042】⑤酸化処理（黒化処理）：OPCブラックボンドCU（商標、奥野製薬工業（株）製）60ml/l及びOPCブラックボンドCU-R（商標、奥野製薬工業（株）製）300ml/lを含有する水溶液に85℃で2.5分間浸漬。

【0043】実施例2

実施例1と同様にしてジメチルアミンボラン水溶液で還元処理し、水洗した後、2-アミノ-4-メチルチアゾール0.5g/l水溶液に室温で2分間浸漬した後、乾燥した。処理後の表面状態を電子顕微鏡で調べたところ、針状結晶が形成されていた。

【0044】実施例1と同様にして、この試片を17.5%塩酸に25℃で30分間浸漬することによって耐酸性を試験したが、表面層に変色や溶解が生じることはなく、良好な耐酸性を有する表面層が形成されていた。

【0045】更に、実施例1と同様にして多層基板を作製し、ピール強度を測定したところ、1.34kgf/cmであり、良好な接着力を有するものであった。また、この多層基板に穴あけを行ない、17.5%塩酸水溶液に25℃で30分間浸漬したがハローイングは生じなかった。

【0046】実施例3

実施例1と同様にしてジメチルアミンボラン水溶液で還元処理し、水洗した後、2-アミノベンゾチアゾール0.5g/l及びポリオキシエチレンアルキルエーテル（商標：エマルミン240、三洋化成工業（株）製）0.005g/lを含有する水溶液に室温で2分間浸漬した後、乾燥した。処理後の表面状態を電子顕微鏡で調べたところ、針状結晶が形成されていた。

【0047】また、実施例1と同様にして17.5%塩酸水溶液に25℃で30分間浸漬することによって耐酸性を試験したが、表面層に変色や溶解が生じることはなく、良好な耐酸性を有する表面層が形成されていた。

【0048】更に、実施例1と同様にして多層基板を作製し、ピール強度を測定したところ、1.31kgf/cmであり、良好な接着力を有するものであった。ま

た、この多層基板に穴あけを行ない、17.5%塩酸に25℃で30分間浸漬したがハローイングは生じなかった。

【0049】実施例4

実施例1と同様にしてジメチルアミンボラン水溶液で還元処理し、水洗した後、2-アミノ-4-メチルベンゾチアゾール0.5g/l及びポリオキシエチレンアルキルエーテル（商標：エマルミン110、三洋化成工業（株）製）0.005g/lを含有する水溶液に室温で2分間浸漬した後、乾燥した。処理後の表面状態を電子顕微鏡で調べたところ、針状結晶が形成されていた。

【0050】実施例1と同様にして、この試片を17.5%塩酸水溶液に25℃で30分間浸漬することによって耐酸性を試験したが、表面層に変色や溶解が生じることはなく、良好な耐酸性を有する表面層が形成されていた。

【0051】更に、実施例1と同様にして多層基板を作製し、ピール強度を測定したところ、1.32kgf/cmであり、良好な接着力を有するものであった。また、この多層基板に穴あけを行ない、17.5%塩酸に25℃で30分間浸漬したがハローイングは生じなかった。

【0052】実施例5

実施例1と同様にしてジメチルアミンボラン水溶液で還元処理し、水洗した後、2-アミノチアゾール0.5g/l、2-アミノ-4-メチルチアゾール0.5g/l及びポリオキシエチレンアルキルエーテル（商標：エマルミン140、三洋化成工業（株）製）0.005g/lを含有する水溶液に室温で2分間浸漬した後、乾燥した。処理後の表面状態を電子顕微鏡で調べたところ、針状結晶が形成されていた。

【0053】実施例1と同様にして、この試片を17.5%塩酸水溶液に25℃で30分間浸漬することによって耐酸性を試験したが、表面層に変色や溶解が生じることはなく、良好な耐酸性を有する表面層が形成されていた。

【0054】更に、実施例1と同様にして多層基板を作製し、ピール強度を測定したところ、1.30kgf/cmであり、良好な接着力を有するものであった。また、この多層基板に穴あけを行ない、17.5%塩酸に25℃で30分間浸漬したがハローイングは生じなかった。

【0055】比較例1

実施例1と同様にして、黒化処理、及びジメチルアミンボラン水溶液による還元処理を行ない、水洗した後、乾燥して試験片を得た。

【0056】この試験片について、実施例1と同様にして17.5%塩酸水溶液に25℃で30分間浸漬することによって耐酸性を試験したところ、黒褐色であった表面層が銅色に変色し、耐酸性に劣ることが判った。

【0057】比較例2

実施例1と同様にして黒化処理を行なった後、水洗し、水素化ホウ素ナトリウム2g/lを含有するpH12.5の水溶液に45℃で5分間浸漬し、水洗後、37%ホルムアルデヒド4ml/lを含有するpH12.5の水溶液に45℃で5分間浸漬して水洗し、乾燥して試験片を得た。

【0058】この試験片について、実施例1と同様にして17.5%塩酸水溶液に25℃で30分間浸漬することによって耐酸性を試験したところ、黒褐色であった表面層が銅色に変色し、耐酸性に劣ることが判った。

【0059】比較例3

実施例1と同様にして黒化処理、及びジメチルアミンボラン水溶液による還元処理を行なった後、銅用防錆剤であるベンゾトリアゾール10g/lの水溶液に室温で2分間浸漬して水洗し、乾燥して試験片を得た。

【0060】この試験片について、実施例1と同様にして17.5%塩酸水溶液に25℃で30分間浸漬することによって耐酸性を試験したところ、黒褐色であった表面層が銅色に変色し、耐酸性に劣ることが判った。

【0061】また、実施例1と同様にして多層基板を作製し、ピール強度を測定したところ、1.05kgf/cmであり、接着力に劣るものであった。

【0062】

METHOD AND SOLUTION FOR TREATING COPPER FOIL OF CIRCUIT BOARD FOR INNER LAYER OF MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD

Patent Number: JP8097559
Publication date: 1996-04-12
Inventor(s): YUGAWA TOSHIKI, NAITO KAORU, OKA IZUMI, TORIKAI EIICHI
Applicant(s): OKUNO CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP8097559
Application Number: JP19940229199 19940926
Priority Number(s):
IPC Classification: H05K3/46 ; H05K3/38
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a treating method by which the adhesion between the copper foil part of a circuit board for inner layer and an insulating layer can be improved in a multilayer printed wiring board and, at the same time, the occurrence of haloing on the boundary between the copper foil and insulating resin can be prevented during the course of acid treatment performed after a through hole is formed.

CONSTITUTION: A solution for treating copper foil of circuit board multilayer printed wiring board is composed of an aqueous solution or emulsified solution containing at least one kind of compound selected out of an aminothiazole compound and aminobenzothiazole compound. After the surface of the copper foil of the circuit board for inner layer of a multilayer printed wiring board is acid-treated with this solution and the surface is reduced by using an aqueous solution containing dimethylamine borane or sodium borohydride as a reducing agent, a protective film is formed on the surface of the copper foil by using a copper foil treating solution.

Data supplied from the esp@cenet database - 12